

8

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164214

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-333573

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD
HONJO CHEMICAL KK

(22)Date of filing : 25.11.1998

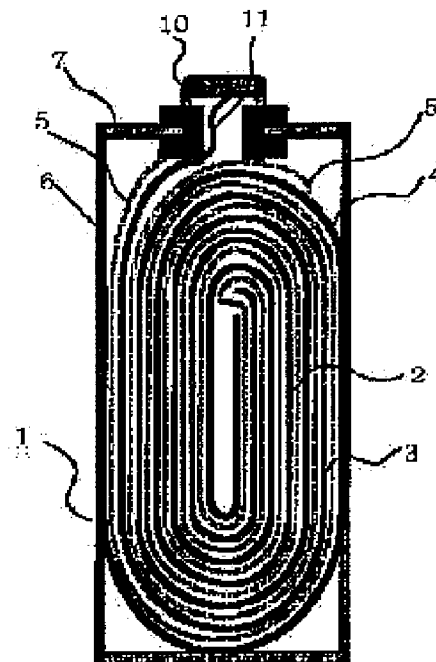
(72)Inventor : HONJIYOU YUKINORI
HIRAO KAZUHIKO
KI RO
NAGATA MIKITO
YUMOTO HIROYUKI

(54) NOW-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having excellent safety and capable of sufficiently functioning under a high temperature condition exceeding 60°C when abnormal heating due to internal short-circuiting or the like is generated.

SOLUTION: In this battery, lithium included compound oxide for storing and discharging lithium ion is used as the positive electrode active material. In this case, the surface of the grains of cobalt acid lithium of the lithium included compound oxide is coated with spinel manganese acid lithium or spinel titanium acid lithium.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-164214
(P2000-164214A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-333573

(22) 出願日 平成10年11月25日 (1998. 11. 25)

(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(71) 出願人 000243320
本荘ケミカル株式会社
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番24号

(72) 発明者 本荘 之伯
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番24号
本荘ケミカル株式会社内

(72) 発明者 平尾 一彦
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番24号
本荘ケミカル株式会社内

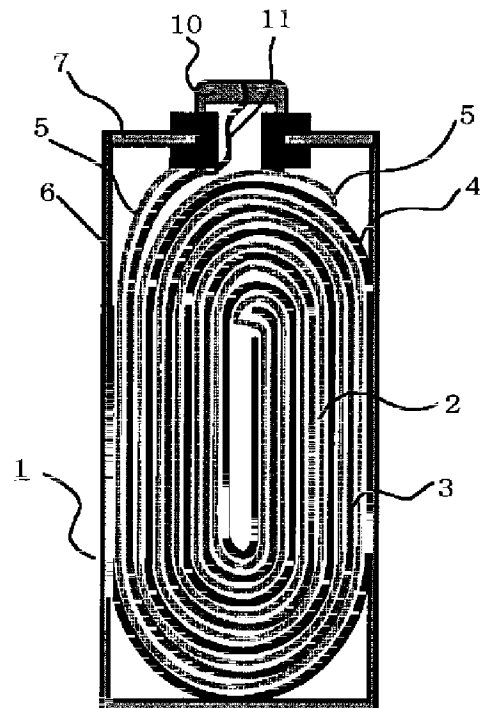
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 内部短絡等の異常発熱時や60℃を超える高温下においても十分機能しうる、より安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されてなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池において、
前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されてなることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの一次粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されており、その被覆量がコバルト酸リチウムに対して1～20% (mol)であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記リチウム含有複合酸化物は、部分的に被覆されてなることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の急激な小型軽量化に伴い、その電源である電池に対して小形で軽量かつ高エネルギー密度、更に繰り返し充放電が可能な二次電池開発への要求が高まっている。また、大気汚染や二酸化炭素の増加等の環境問題により、電気自動車の早期実用化が望まれており、高効率、高出力、高エネルギー密度、軽量等の特徴を有する優れた二次電池の開発が要望されている。

【0003】これらの要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。その例として、非水電解質二次電池の正極にコバルト複合酸化物、ニッケル複合酸化物又はスピネル型リチウムマンガン酸化物を用い、負極にリチウムが吸蔵・放出可能な炭素材料やスズ酸化物などを用いた長寿命な4V級非水電解質二次電池が実用化されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この非水電解質二次電池、特に正極活物質としてリチウムコバルト系複合酸化物を使用する電池では、充電状態において180～220℃付近で正極活物質が分解するため、内部短絡等の異常発熱時において電池が破損するといったおそれがある。一方、パソコン等の電源として用いる場合には、電池の周辺温度が60℃を越えることがあり、高温におけるサイクル性能の向上が求められている。そこで、本発明の目的とするところは、内部短絡等の異常発熱時や60℃を超える高温下においても十分機能しうる、より安全性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的

とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明になる非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出するリチウム含有複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池において、前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されてなることを特徴とする。また、前記リチウム含有複合酸化物は、コバルト酸リチウムの一次粒子表面がスピネルマンガン酸リチウム又はスピネルチタン酸リチウムで被覆されており、その被覆量がコバルト酸リチウムに対して1～20% (mol)であることを特徴とする。また、前記リチウム含有複合酸化物は、部分的に被覆されてなることを特徴とする。加えて、これらを組み合わせることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】以下に、好適な一実施の形態を用いて本発明を説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下に限定されるものでないことはいうまでもない。図1は、本発明になる非水電解質二次電池の断面説明図である。図において、1は非水電解質二次電池、2は電極群、3は正極板、4は負極板、5はセパレータ、6は電池ケース、7はケース蓋、10は正極端子、11は正極リードである。非水電解質電池1の構成は、正極板3、負極板4、セパレータ5からなる渦巻き状の電極群2及び電解液が電池ケース6に収納された角形リチウム二次電池である。電池ケース6は、厚さ0.3mm、外寸22×47×8.0mmの鉄製本体の表面に厚さ5μmのニッケルメッキを施したものであり、側部上部には電解液注入孔(図示せず)が設けられている。なお、正極板3は、安全弁(図示せず)と正極端子10を設けたケース蓋7の端子10と正極リード11を介して接続されている。負極板4は電池ケース6の内壁と接触により接続されている。そして、この電池は、ケース6に蓋7をレーザー溶接して封口されている。

〔LiMn₂O₄被覆LiCoO₂活物質の調整〕LiCoO₂の3% (mol) 相当にあたる、LiMn₂O₄となる酢酸リチウム(2.026g)と酢酸マンガン四水和物(15.02g)を純水に分散させた。この分散溶液にLiCoO₂(100g)を投入し、乾燥した。次に、乾燥品をメタノールに分散させて乾燥、焼成することにより、LiMn₂O₄をLiCoO₂に対して3% (mol) 被覆したLiCoO₂活物質を調整した。このとき、被覆LiCoO₂の被覆状態は、LiCoO₂一次粒子の表面にLiMn₂O₄粒子が散在した状態で被覆されていた。

〔正極板の作製〕正極板は、その集電体が厚み20μmのアルミニウム箔であり、それに活物質としてリチウムコバルト複合酸化物が保持されたものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8重量部と導電剤であるアセチレンブラック2重量部とLiMn₂O₄をLiCoO₂に対して3% (mol) 部分的に被覆したLiCoO₂活物質9

0重量部とをともに混合し、溶媒であるNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を適宜加えてペースト状に調製した後、集電体材料の両面に塗布して乾燥した。このときリード部として矩形状に未塗布部分を残した。そして、厚さ180 μ mにプレスし、幅19mmに切断することによって製作した。

〔負極板の作製〕負極板は、厚み14 μ mの銅箔からなる集電体の両面に、活物質としての黒鉛94重量部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン6重量部とを混合し、溶媒であるNMPを適宜加えてペースト状に調製したものを両面に塗布して乾燥した。このときリード部として矩形状に未塗布部分を残した。そして、厚さ190 μ mに圧延し、幅20mmに切断することによって製作した。

〔セパレータ〕セパレータは、厚さ25 μ m、幅22mmのポリエチレン微多孔膜である。電解液は、LiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝1：1（体積比）の混合液を用いた。上記構成の本発明になる電池（A）と従来電池（B）を作製した。ただし、従来電池（B）では正極活物質としてLiCoO₂を用いた点が上記構成と異なる。加えて、本発明になる活物質を（a）、従来の正極活物質を（b）とする。なお、電池の設計容量は、600mAhであった。

〔試験および結果〕これらの電池（A）及び（B）を満充電状態（充電条件：1Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流・定電圧充電）とし、これらの電池（A）及び

（B）から正極板を取り出し、ジメチルカーボネートで洗浄して真空乾燥した後、電解液（1mol/lのLiPF₆/EC+DEC（体積比1:1））を加えてDSC測定（示差走査型熱量分析）を行った。その結果を図2に示す。図2より、被覆されていないLiCoO₂を活物質とする従来の正極板（b）では220℃付近から発熱が見られ、DSC曲線が急激に立ち上がっている。一方、本発明にかかる活物質を用いた正極活物質では200℃付近から発熱が見られるものの、従来活物質（b）のようにDSC曲線が急激に立ち上がることはなく、非常に緩やかにピークを形成している。また、発熱ピークが250℃にシフトしていることが示された。加えて、両者の発熱量をピーク面積から計算すると、本発明にかかる正極活物質（a）の発熱量は約457mJ/mgであり、従来の正極活物質（b）では約692mJ/mgであった。以上のことから、本発明にかかる正極活物質（a）が従来の正極活物質（b）よりも熱安定性に優れていることが明らかとなった。次に、本発明になる電池（A）、（B）を用いて、25℃及び60℃での200サイクル後の容量保持率を測定した。容量保持率は、初期放電容量に対する200サイクル目の放電容量を百分率で示したものである。その結果を表1に示す。（ただし、1Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流・定電圧充電を行って満充電状態とし、1Cの電流で2.75Vまで放電して1サイクルとした。）

【0007】

電 池	容量保持率	
	25℃	60℃
電池（A）	95.7%	96.1%
電池（B）	91.0%	93.7%

【表1】

【0008】表1より、本発明になる電池（A）は、25℃、60℃の両方において従来電池（B）よりも容量保持率がうわまっていることが確認された。次に、本発明になる電池（A）、（B）をそれぞれ10個、上記同様に作製し、これを用いて1Cの電流で3時間、4.1Vまで定電流・定電圧充電を行って満充電状態とし、直径3mmの釘を電池に刺すという釘刺し試験を行った。その結果、従来の電池（B）では10個中5つが破損したのに対して、本発明の電池（A）ではいずれの電池にも異常は認められず、良好な安全性を示すことが示された。なお、本実施の形態では、被覆するLiMn₂O₄量をLiCoO₂に対して3%（mol）としているが、1%（mol）以下では、熱安定性向上の効果が認められなかった。また、20%（mol）とすると、高温での容量低下が大きくなった。それゆえに、被覆量は1～20%（mol）が好ましい。加えて、被覆状態は全体が被覆された状態であってもよいが、好ましくは電解液がLiCoO₂に十分接触

できうよう、部分的に被覆された状態や被覆層の多孔度が大きい状態が好ましい。また、スピネルチタン酸リチウムで被覆した場合にもスピネルマンガン酸リチウムと同様に良好な安全性が得られる。ただし、容量的な尺度からすればスピネルマンガン酸リチウムの方が好ましい。被覆するLiMn₂O₄の出発原料として本実施の形態では、酢酸リチウムと酢酸マンガン四水和物を用いているが、これに限定されるものではなく、リチウムとマンガンの水またはアルコールに溶ける塩類、たとえば塩化物、硝酸塩などが示される。塩化物、硝酸塩としては、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マンガン、硝酸マンガンが例示される。前記の実施例に係る電池は角形であるが、円筒形、コイン形またはペーパー形等形状はどんなものであってもよい。また、電池の種類に関係なく、適用可能であることはいうまでもない。

【0009】さらに、有機溶媒も基本的に限定されるものではない。従来リチウム電池に用いられているものであれば本発明と同様の効果が得られる。例えば溶媒とし

ては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホランなどの高誘電率溶媒に1, 2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルフォルメートなどの低粘度溶媒を混合したものが用いることができる。

【0010】なお、本発明において、非水電解質リチウムイオン二次電池の場合、負極のホスト物質はリチウムイオンを吸蔵、放出できるものであればいかなるものでもかまわないし、たとえば、コークス、カーボン、アモルファスカーボン、 SnO 、 SnO_2 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M}=\text{Hg}$, P , B , Si , Ge 又は Sb 、ただし $0 \leq X < 1$)、 $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Hg}$, P , B , Si , Ge 又は Sb 、ただし $0 \leq X < 1$)、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_2(\text{OH})_2$ ($\text{M}=\text{Mg}$, P , B , Si , Ge , Sb , As 又は Mn 、ただし $0 \leq X < 3$)、 LiSiO_2 、 SiO_2 又は LiSnO_2 の中から選ばれる1種又は2種以上であることを例示することができる。

【0011】また、本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極及びセパレータと非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、若しくは正極、負極及びセパレータ、有機又は無機固体電解質と非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極及びセパレータとしての有機又は無機固

体電解質と非水電解液との組み合わせであっても構わない。むしろ、イオン導電性の固体電解質であれば非水電解液は不要な構成となる。さらに、セパレータあるいはセパレータとしての有機又は無機固体電解質、非水電解液は、いずれも公知のものの使用が可能である。

【0012】

【発明の効果】本発明によれば、内部短絡等の異常発熱時や高温下においても十分機能しうる非水電解質二次電池を提供することができる。よって、本発明の工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

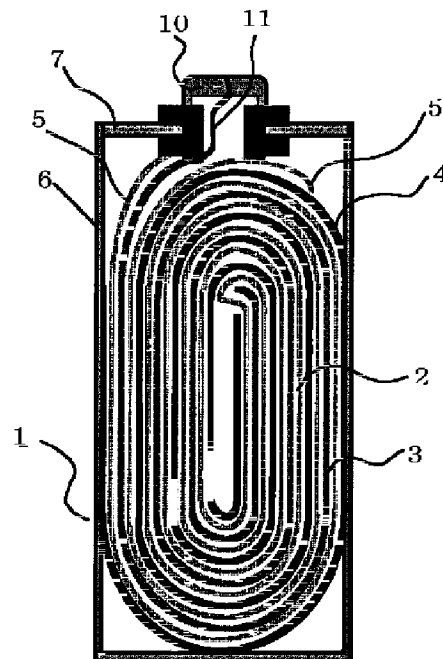
【図1】本実施の形態にかかる非水電解質二次電池の断面説明図である。

【図2】本実施の形態にかかるDSC曲線を示す図である。

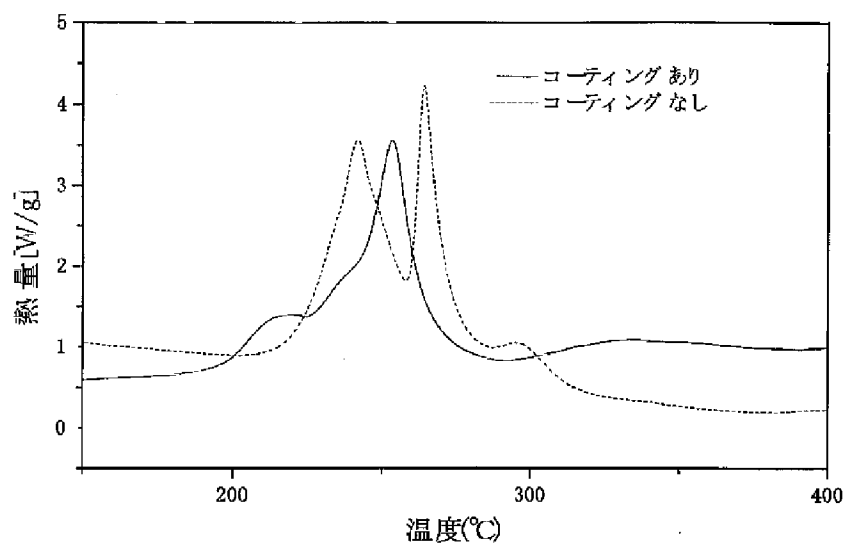
【符号の説明】

- 1 非水電解質二次液電池
- 2 電極群
- 3 正極板
- 4 負極板
- 5 セパレータ
- 6 ケース
- 7 蓋
- 8 安全弁
- 10 正極端子
- 11 正極リード

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 其 魯

大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番24号
本荘ケミカル株式会社内

(72)発明者 永田 幹人

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

(72)発明者 湯本 博幸

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

Fターム(参考) 5H003 AA10 BA02 BB05 BC01 BC05
BD03

5H029 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL06
AL07 AL08 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 CJ21 CJ22 DJ12
DJ16 HJ02